

(21) Aktenzeichen: 196 30 073.8
(22) Anmeldetag: 25. 7. 96
(23) Offenlegungstag: 29. 1. 98

(71) Anmelder:
Bayerisches Zentrum für Angewandte
Energieforschung eV, 97074 Würzburg, DE

(74) Vertreter:
Kuhnen, Wacker & Partner, Patent- und
Rechtsanwälte, 85354 Freising

(72) Erfinder:
Satzger, Peter, 86899 Landsberg, DE; Eska, Benedikt,
85748 Garching, DE

(56) Entgegenhaltungen:
US 45 72 864

PTO 2003-730

S.T.I.C. Translations Branch

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) System zur Speicherung von Wärme oder Kälte in einem Speicherverbund aus gepreßtem Graphitexpandat und einem fest-flüssig Phasenwechselmaterial
- (57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Speicherung von Wärme oder Kälte in einem Speicherverbund und die Herstellung dieses Verbundes. Der Verbund besteht aus einer Matrix aus gepreßten Graphitexpandat und einem fest-flüssig Phasenwechselmaterial (PCM) als Speichermedium. Die Matrix wird durch Vakuumimprägnierung mit dem flüssigen PCM beladen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein System aus gepreßtem Graphitexpandat und einem fest-flüssig Phasen-Wechselmaterial zur Speicherung von Wärme oder Kälte in einem Speicherverbund.

5 Die Technologie der Speicherung thermischer Energie ist wichtig, da durch die zeitliche Entkoppelung von Energieangebot und -nachfrage einerseits Energie eingespart werden kann und andererseits wirtschaftliche Vorteile erreicht werden können. Außerdem wird die Anwendung von periodischen zur Verfügung stehenden Energiequellen, wie z. B. der Sonnenenergie, ermöglicht. Es ist bekannt, daß zur Speicherung von Wärme oder Kälte Phasenübergänge mit einer Wärmetonung teilweise auch zusammen mit chemischen Reaktionen verwandt werden können. Sehr häufig werden Stoffe mit dem Phasenübergang fest-flüssig – meist als PCM (phase change material) bezeichnet – vorgeschlagen, so z. B. Wasser zur Kältespeicherung. Es können aber auch Phasenübergänge fest-gasförmig genutzt werden beispielsweise Gas-Feststoff-Reaktionen.

Mit allen diesen thermischen Energiespeichermöglichkeiten ergeben sich eine oder mehrere der folgenden technischen Schwierigkeiten, die überwunden werden müssen:

15 Volumenänderung beim Phasenübergang, Unterkühlung, Trennung von Komponenten, Agglomeration, geringe thermische Leitfähigkeit, kostspielige Wärmetauschererfordernisse.

Die Gas-Feststoff-Reaktionen erfordern zusätzlich, daß der Feststoffreaktor, in dem das Gas mit dem Feststoff reagiert, eine hohe Gaspermeabilität hat. Bei Gas-Feststoff-Reaktionen wurde eine Matrix aus gepreßtem, expandierten Graphit als Trägermaterial für den Feststoff (US-Patent 4.852.645) vorgeschlagen. Der reaktive Feststoff wird dazu, mit Graphitexpandat gemischt, zu einem Reaktionsverbund gepreßt. Diese inerte Graphitmatrix ist elastisch und kann somit bis zu einem gewissen Grade eine Schwellung des reaktiven Feststoffs auffangen. Außerdem hat sie eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe Gaspermeabilität aufgrund der hohen Porosität von bis zu 90%.

25 Bei einer starken Reduzierung der Porosität durch eine hohe Beladung der Matrix mit dem reaktiven Feststoff muß durch die Graphitmatrix eine entsprechend größere Schwellung aufgefangen werden. Wird die Beladung zu groß, entsprechend einer Reduktion der Porosität auf unter 60%, so wird die Graphitmatrix durch die während der Reaktion auftretende Schwellung beschädigt und damit werden die Eigenschaften der Matrix, wie die hohe Gaspermeabilität und die gute Wärmeleitung, stark beeinträchtigt. Der Einsatz der Graphitmatrix wird also durch die Fähigkeit der Matrix, die Schwellung aufnehmen zu können, begrenzt.

30 Es ist außerdem bekannt, daß PCMs für fest-flüssig-Phasenübergänge in Matrizen aus verschiedenen Materialien eingebracht werden können. So wurde z. B. vorgeschlagen, PCM als Speicher in eine nicht gehärtete Polymermatrix einzubauen, US-Patent 4 003 426. Wie in dem Patent angegeben, ist diese Methode aber nur bei solchen Speichermaterialien für thermische Energie brauchbar, die stabile Dispersionen mit den nicht gehärteten Polymeren ergeben, was lediglich für einige wenige Stoffe möglich ist.

35 Der Einsatz einer Graphitmatrix für die Wärme/Kältespeicherung mit PCM war aus zwei Gründen bisher nicht möglich:

1. Eine hohe Beladung der inerten Graphitmatrix mit einem reaktiven Feststoff, so daß die Porosität des Speicherverbundes unter 60% liegt, wie sie für einen Speicher mit PCM notwendig ist, um einen hohe Energiedichte zu realisieren, hatte bei Gas-Feststoff-Reaktionen negative Auswirkungen auf die Porosität, Gaspermeabilität und Elastizität. Aus diesem Grund wurde erwartet, daß die Graphitmatrix durch die Volumenänderung bei der Phasenumwandlung eines PCM zerstört wird.
2. Beladungen, die eine Restporosität des Verbundes von kleiner als 40% ergeben, waren mit den bisherigen Herstellungsmethoden nicht möglich.

45 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde einen Verbund zur Wärme- oder Kältespeicherung und dessen Herstellung zu entwickeln, der dadurch gekennzeichnet ist, daß ein PCM in eine geeignete Matrix eingelagert ist, die folgende Eigenschaften besitzt:

- 50 – genügend hohe mechanische Stabilität
- ausreichende Expansionstoleranz
- Wirkung als Keimbildner, um eine Unterkühlung zu verringern
- preiswert, ökologisch und leicht herstellbar

55 Es wurde überraschend festgestellt, daß ab einer Raumdichte der Graphitmatrix von mehr als 75 g/l trotz der Schwellung des PCMs ein stabiler Verbund erreicht werden kann, wenn die Beladung mit PCM, nach dem erfindungsgemäß Verfahren, auf vorzugsweise 90% des zur Verfügung stehenden Porenvolumens begrenzt wird. Es verbleibt somit eine Restporosität von ca. 10%.

60 Es wurde erfindungsgemäß ein Verfahren gefunden, daß eine derart hohe Beladung ermöglicht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß vor der Imprägnierung die aus gepreßtem Graphitexpandat hergestellte Matrix vorzugsweise auf einem Druck von 10^{-2} mbar evakuiert wird und das PCM zur anschließenden Imprägnierung auf Temperaturen, vorzugsweise zwischen 10 und 40 K über den Schmelzpunkt, maximal aber bis zur Verdampfungstemperatur des PCMs, erwärmt wird. Die Imprägnierzvorrichtung zeigt Abb. 1. Durch Öffnen des Ventils zum PCM-Behälter wird das dann im Überschuß vorhandene geschmolzene PCM in die Graphitmatrix eingesaugt. Anschließend wird der Speicherverbund, vorzugsweise auf unter Zimmertemperatur, abgekühlt, um ein Ausgasen des PCMs bis zum Schließen des Speicherbehälters zu vermindern.

65 Die meisten der vorgeschlagenen Anwendungen für PCMs liegen im Temperaturbereich von – 25 bis 150°C. Meist ist es allerdings schwierig, für eine bestimmte Anwendung einen geeigneten Speicherverbund bereitzu-

stellen. So ist, wie oben beschrieben, bei der Polymermatrix die Auswahl an möglichen PCMs stark eingeschränkt. Hingegen unterliegt die Graphitmatrix nicht diesen Einschränkungen, wodurch eine Speicherauslegung stark vereinfacht wird.

Durch die oben beschriebene Begrenzung der Beladung der Matrix mit dem PCM auf vorzugsweise 90% ergibt sich, wie Abb. 2 zeigt, daß die Poren in der Matrix nur teilweise gefüllt sind. Die Graphitmatrix zeichnet sich durch eine Anisotropie sowohl in der Struktur, als auch in der Elastizität aus. Dadurch ist es möglich, daß senkrecht zur Vorzugsrichtung der Graphitschichten eine Ausdehnung der Poren auf Kosten anderer, nicht oder nur teilweise gefüllter Poren möglich ist. Dadurch ergibt sich eine große Toleranz der Matrix gegenüber einer Expansion des PCMs.

Durch diese hohe Elastizität des Speicherverbundes ergibt sich ein großer Vorteil für die Anwendung: Ist die Elastizität so groß, daß die Schwellung des PCM (z. B. Wasser/Eis 8%) vollständig intern durch den Verbund aufgefangen werden kann, wie es bei dieser Erfindung der Fall ist, kann, im Gegensatz zu z. B. heute käuflichen Eisspeichern zur Speicherung von Kälte, auf aufwendige Regelungstechnik zur Verhinderung der vollständigen Kristallisation verzichtet werden, da auch eine vollständige Kristallisation des Speichers nicht zur Zerstörung des Speichers bzw. Speicherbehälters selbst führt.

Überdies kann die bei den PCMs als kritisch anzusehende, aber notwendige Unterkühlung zur Kristallkeimbildung durch diesen neuen Speicherverbund stark reduziert werden. Dadurch kann bei der Wärmeabgabe vom Speicher eine höhere Temperatur erzielt bzw. angelegt werden, was im Falle eines Kältespeichers zur Beladung eine geringere erforderliche Kälteleistung und im Falle eines Wärmespeichers eine höhere Nutztemperatur bedeutet. Im Gegensatz zu den meist vorgeschlagenen Zusätzen als Keimbildner der Phasenumwandlung kann in dieser Matrix das reine PCM verwendet werden. Eine Entmischung, wie sie bei Zugabe von Keimbildnern oft auftritt, ist daher nicht möglich.

Beispiele

Die folgenden Beispiele 1 bis 4 zeigen Versuche mit Wasser als PCM. Wasser hat als Kältespeichermitte viele Vorteile, wie insbesondere eine hohe Speicherdichte, jedoch zwei große Nachteile, nämlich eine Volumenzunahme von 8% beim Phasenwechsel von flüssig zu fest und eine für diesen Phasenwechsel nötige Unterkühlung von ca. 10 K. Deshalb war der Einsatz in kleinen kompakten Kältespeichern bisher sehr schwierig. Wie folgende Beispiele zeigen, können beide Nachteile durch die Erfindung vermieden bzw. entscheidend gemildert werden.

Beispiel 1

Es wurde expandiertes Graphit mit einer Schüttdichte von 2 g/l auf zylindrische Tabletten (Durchmesser: 42 mm; Höhe: 10 mm) verpreßt mit Raumdichten, d. h. Masse pro Bauvolumen, von 36 g/l bis 122 g/l. Die Tabletten wurden bis zu einem Druck von $3 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert und anschließend mit dem PCM — destilliertes Wasser — gefüllt, so daß eine durchschnittliche Beladung mit Wasser erreicht wurde, die einer Wasserraumdichte von 660 g/l entspricht.

Die Verbünde wurden bei -23°C eingefroren und anschließend wieder aufgetaut. Es zeigte sich, daß die Speicherverbünde mit einer Graphitraumdichte bis 75 g/l durch den Gefriervorgang zerstört wurden. Hingegen blieben Speicherverbünde mit über 75 g/l Raumdichte stabil. Auch nach mehrmaligen vollständigen Be- und Entladen des Speichers konnte kein negativer Einfluß auf die Stabilität der Graphitmatrix festgestellt werden.

Beispiel 2

Es wurden Preßlinge analog zu Beispiel 1 hergestellt, jedoch war die Raumdichte des Graphits 100 g/l, die Wasserbeladung zeigt Tab. 1, ebenso wie die Drücke, die an die Tabletten axial angelegt wurden.

Die Speicherverbünde wurden jeweils bei -23°C eingefroren und ihre Abmessungen danach mit ihren ursprünglichen Abmessungen verglichen. In Tabelle 1 sind die Parameter und die Ergebnisse zusammengefaßt.

Daten der Volumenausdehnung

nach Imprägnierung Wasserraumdichte g/l	Porosität %	Belastung/ Überdruck bar	Ausdehnung		55
			radial %	axial %	
600	35,5	0	< 0,5	4	
700	26	0	< 0,5	4	
600	35,5	0,1	< 0,5	1,5	60
700	26	0,1	< 0,5	1,5	
700	26	1	< 0,5	< 0,5	
800	15,5	1	< 0,5	< 0,5	
1000	0	0		8	65

Bei externen axialen Drücken von 1 bar kann keine axiale Ausdehnung mehr gemessen werden. Damit wurde

festgestellt, daß die Ausdehnung des PCM's Wasser (rein: 8%) bei einem genügend großen, technisch leicht realisierbaren, externen Druck vollständig durch die Graphitmatrix kompensiert werden kann.

Beispiel 3

- 5 Es wurde ein zylindrischer Speicherverbund mit einer Raumdichte an Graphit von 100 g/l und an Wasser von 900 g/l, analog zu Beispiel 1, hergestellt.
 Dieser Verbund wurde in ein Edelstahlrohr eingebracht und mit zwei Edelstahldeckeln verschlossen, durch die
 10 zwei NiCr-Ni-Thermoelemente durchgeführt wurden, eines in der Mitte des Zylinders und eines bei der Hälfte
 des Zylindrerradiuses. Der Edelstahlbehälter befindet sich in einem Thermobad und kann damit definiert abge-
 kühlt werden. Wird nun die benötigte Unterkühlungstemperatur zur Kristallbildung am Thermoelement er-
 reicht, springt die Temperatur am Thermoelement von der Unterkühlungstemperatur auf die eigentliche Ge-
 friertemperatur des Wassers von 0°C. Es wurde eine benötigte Unterkühlung von ca. 5,5 K bestimmt. Durch eine
 15 Referenzmessung mit Wasser ohne Graphitmatrix wurde die nötige Unterkühlung für Wasser zu 9,9 K gemes-
 sen. Durch die Verwendung der Matrix wird also eine Verringerung der Unterkühlung um etwa die Hälfte
 erreicht.

Beispiel 4

- 20 Es wurde Graphitexpandat mit einer Schüttdichte von 2 g/l zu Tabletten mit einer Raumdichte von 100 g/l
 gepreßt. Nach Evakuierung dieser Tabletten auf kleiner als 10⁻² mbar wurden diese mit einer gesättigten
 wäßrigen Magnesiumacetat-Lösung imprägniert. Im Versuch 1 wurde die Lösung mit Zimmertemperatur zuge-
 geben. Es wurde eine Raumdichte der Lösung von 450 g/l erreicht. Hingegen wurde im Versuch 2 die Lösung auf
 25 36°C erwärmt. Damit wurde anschließend eine Raumdichte der Lösung im Speicherverbund von 683 g/l er-
 reicht.
 Erläuternd sind in Abb. 1 und Abb. 2 Teile des Verfahrens/Systems gezeigt.
 Abb. 1 zeigt eine schematische Vorrichtung zur Imprägnierung von Graphitmatrizen mit PCM. Die Graphit-
 matrix wird dabei in einem Gefäß evakuiert und anschließend unter Vakuum mit flüssigem PCM getränkt.
 Abb. 2 zeigt die schematische Struktur des Speicherverbundes (lateraler Schnitt). Zu sehen ist die poröse
 30 Graphitmatrix mit PCM und Gas-/Dampfeinschlüssen.

Patentansprüche

- 35 1. Verfahren/System zur Speicherung von Wärme oder Kälte mit Hilfe des Phasenüberganges eines
 Materials (PCM), dadurch gekennzeichnet, daß das festflüssige PCM sich in einer Matrix aus gepreßtem,
 expandiertem Graphit befindet.
 2. Verfahren/System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Raumgewicht der Graphitmatrix
 ohne PCM 75–1500 g/l beträgt und soviel PCM in die Matrix eingebracht ist, daß der Speicherverbund
 2–60% Restporosität zeigt.
 3. Verfahren/System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Raumgewicht der Graphitmatrix
 ohne PCM 75–300 g/l beträgt und soviel PCM in die Matrix eingebracht ist, daß der Speicherverbund
 5–30% Restporosität zeigt.
 4. Verfahren/System nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß das PCM in
 flüssiger Form durch Vakuumimprägnierung in eine Matrix, die durch Pressen von expandiertem Graphit
 45 hergestellt wird, eingebracht wird, wobei die Matrix vor der Imprägnierung auf einen Druck kleiner als
 10 mbar evakuiert wird.
 5. Verfahren/System nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß das PCM in
 flüssiger Form durch Vakuumimprägnierung in eine Matrix, die durch Pressen von expandiertem Graphit
 hergestellt wird, eingebracht wird, wobei die Matrix vor der Imprägnierung auf einen Druck kleiner als
 50 10⁻² mbar evakuiert wird.
 6. Verfahren/System nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM
 vor der Imprägnierung über die Schmelztemperatur bis maximal zur Verdampfungstemperatur des PCMs
 erwärmt wird.
 7. Verfahren/System nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix
 vor der Imprägnierung bis auf maximal die Verdampfungstemperatur des PCMs erwärmt wird.
 55 8. Verfahren/System nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß direkt
 nach der Imprägnierung der Verbund auf Zimmertemperatur, aber maximal bis zur Schmelztemperatur des
 PCMs gekühlt wird.
 9. Verfahren/System nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM
 60 einen Phasenübergang fest/flüssig im Temperaturbereich von –25°C bis 150°C hat.
 10. Verfahren/System nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM
 Wasser ist.
 11. Verfahren/System nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM
 65 aus einem eutektischen oder kongruent schmelzenden Gemisch einer oder mehrerer der folgenden Kompo-
 nenten besteht:

CaBr ₂	NaCl	Al(NO ₃) ₂	
CaCl·6H ₂ O	NaF	Ca(NO ₃) ₂	5
CaCl ₂	NaOH	Cd(NO ₃) ₂	
KF	NaOH·3.5H ₂ O	Co(NO ₃) ₂	10
KCl	Na ₂ HPO ₄	KNO ₃	
KF·4H ₂ O	Na ₂ SO ₄	LiNO ₃	
LiClO ₃ ·3H ₂ O	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂	15
MgSO ₄	NH ₄ Cl	NaNO ₃	
MgCl	NH ₄ H ₂ PO ₄	Ni(NO ₃) ₂	20
ZnCl ₂ ·2.5H ₂ O	NH ₄ HCO ₃	Zn(NO ₃) ₂	
ZnSO ₄	NH ₄ NO ₃	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	
Ba(OH) ₂	NH ₄ F	Cu(NO ₃) ₂	25
H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	Essigsäure	
SO ₃ ·2H ₂ O		Acetate	30

12. Verfahren/System nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM aus einem eutektischen oder kongruent schmelzenden Gemisch einer oder mehrerer der folgenden Komponenten besteht:
 Parafine, Fettsäuren, Oligomere, Glykole, Alkohole, Caprylsäure.
 35 13. Verfahren/System nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das PCM eine Chlatriate bildende Substanz ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

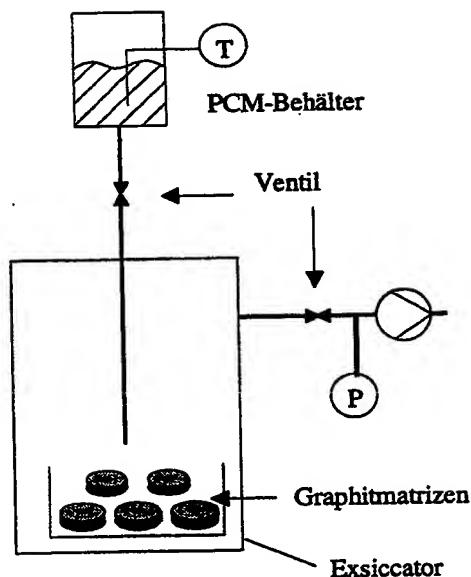


Abbildung 1

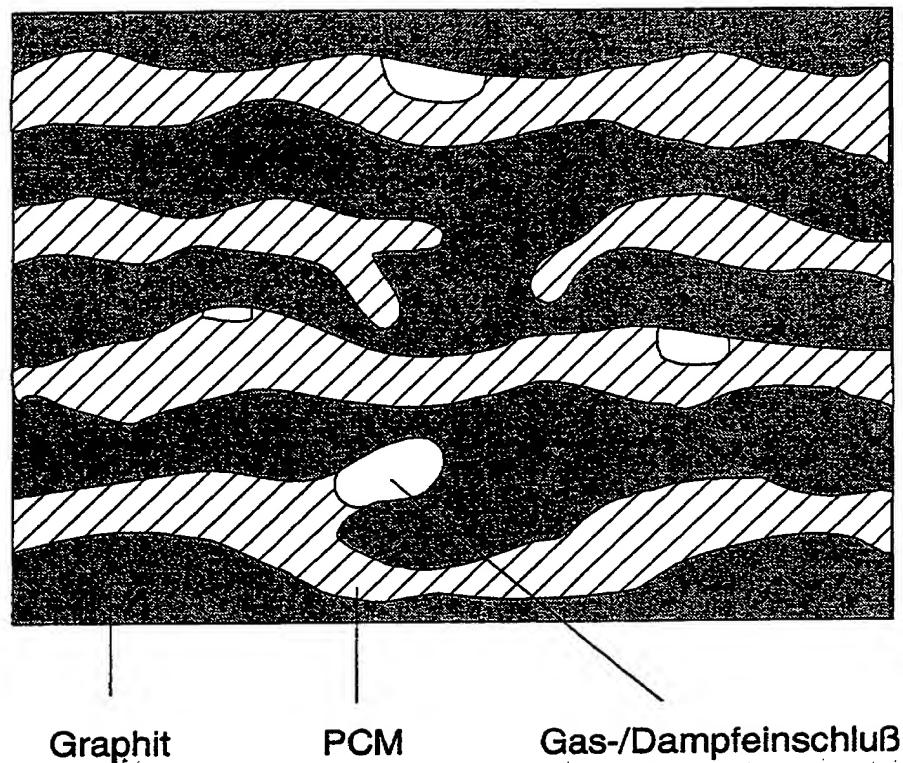


Abbildung 2